Die Pyrolyse des Butadiens-1,3

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt

von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Dipl.-Chem. Walter Nielsch

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1940
Tag der Promotion: 9. September 1940

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231

N 36

Referenten: Dozent Dr. G. R. Schultze
Prof. Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung und Literaturbesprechung.

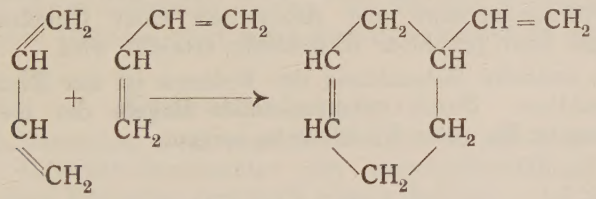
Der Kohlenwasserstoff Butadien —1,3 hat als Ausgangsprodukt für die Herstellung des künstlichen Kautschuks große Bedeutung erhalten. Es ist bekannt, daß Butadien —1,3 bei der Pyrolyse vieler organischer Verbindungen in kleiner Menge auftritt. In den letzten Jahren wurde versucht, auch technisch durchführbare Prozesse auszuarbeiten mit dem Ziel, Butadien —1,3 durch thermische Behandlung von Kohlenwasserstoffen zu gewinnen.

Im hiesigen Laboratorium wurde bei der Pyrolyse des Aethylens die Bildung von Butadien —1,3 beobachtet (1, 2).

Eine Abwandlung der Versuchsbedingungen hierbei erlaubt auf rechnerischem Wege nachzuweisen, daß primär mehr Butadien —1,3 entsteht, dieses aber in weitere Umsetzungen eintritt. Dieses Ergebnis konnte nur im thermischen Verhalten des Butadiens begründet sein. Die Bildung des Butadiens —1,3 aus Aethylen, Aethylen und Acetylen, Butylen usw. liegt besonders günstig bei Temperaturen über 700° C (1, 2, 3).

Leider liegen über die Pyrolyse des Butadiens —1,3 bei Temperaturen über 700° C keine Untersuchungen vor. Es war daher notwendig, eine derartige Arbeit zu beginnen. Für das Gebiet unter 700° C sind einige wenige Veröffentlichungen bekannt geworden. Vaughan (4) beschränkte sich auf einen Temperaturbereich zwischen 300 bis 400° C und auf Drucke unter einer Atmosphäre. Eine Anzahl russischer Forscher (5, 6, 7) untersuchten das Temperaturgebiet von 250 bis 700° C bei Atmosphärendruck.

Von allen wurde als Primärreaktion die Polymerisation nach folgender Gleichung gefunden:



Δ^3-Vinyl-Cyclohexen.

Staudinger (8) hat in einer Arbeit, die hauptsächlich dem Methylbutadien gewidmet ist, auch Versuche mit Butadien —1,3 bei hohen Temperaturen beschrieben. Diese haben aber für vorliegende Auf-

gabe nur historisches Interesse, da die Zersetzung bei rohen Versuchsbedingungen unter Koks- und Pechbildung verläuft.

Daß eine Untersuchung über das Verhalten des Butadiens —1,3 in der Pyrolyse noch nicht durchgeführt wurde, liegt in der Schwierigkeit, die anfallenden Kohlenwasserstoffgemische exakt quantitativ zu analysieren.

Während M. Schultze noch die einfache Tieftemperatur-Destillation, ähnlich wie Stock, benutzte, war die fraktionierte Destillation bei Normaldruck in Anlehnung an Versuche von Podbielniak (9, 10) soweit im hiesigen Institut erprobt und ausgearbeitet worden, daß sie zur quantitativen Analyse der anfallenden gasförmigen Produkte benutzt werden konnte (11).

Arbeitsprinzip.

Für die gestellte Aufgabe kam nur ein Strömungssystem in Frage. Der mit Stickstoff verdünnte Kohlenwasserstoff trat von oben nach unten mit großer Geschwindigkeit durch ein auf Reaktionstemperatur elektrisch erhitztes Quarzrohr. Die Reaktionsprodukte wurden unmittelbar hinter dem Ofen mit flüssiger Luft abgeschreckt und ausgefroren. Methan und Wasserstoff wurden als permanente Gase in einem Sauerstoffstrom über Kupferoxyd verbrannt. Die kondensierbaren Spaltgase wurden dann durch fraktionierte Destillation in der Mikrokolonne quantitativ analysiert.

Bezüglich Einzelheiten der Apparatur und Versuchsmethodik sei auf die Arbeit von Schultze und Weller (11) verwiesen, da eine im Prinzip gleiche Anordnung gewählt wurde.

Ergänzend sei mitgeteilt, daß für das Gelingen der Destillation folgendes zu beachten ist:

1. Der Dephlegmator der Kolonne ist gut gegen den Wärmeaustausch durch entsprechende Isolation zu schützen.
2. Der Vakuummantel der Kolonne muß bei der Destillation sehr gutes Hochvakuum haben, das durch Abpumpen mit einer Quecksilberdiffusionspumpe und Anschalten eines Gefäßes mit in flüssiger Luft gekühlter Aktivkohle erreicht wird.
3. Durch seitliche Beleuchtung der Kolonne ist der Rückfluß gut beobachtbar. Durch entsprechendes Regeln der elektrischen Heizung ist für guten Rückfluß zu sorgen.

Die Ausgangsgase.

Butadien —1,3.

Butadien —1,3 stand in reiner Form zur Verfügung. Zur Verhinderung der Polymerisation wurde das Vorratsgefäß ständig bei —78° C (Kohlensäure-Alkoholgemisch) aufbewahrt. Diese Vorsichtsmaßnahme

war wichtig, da in einem bei etwa 10° C unter Luftabschluß aufbewahrtem reinen Produkt sich nach einem halben Jahr beim Abkühlen auf —10° C Polymerisationsprodukte ausschieden. Die Reinheit des zu den Versuchen benutzten Butadiens —1,3 wurde durch Dampfdruckmessungen geprüft. Unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektion des benutzten Pentanthermometers stimmen die gemessenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein (12).

t korrigiert	P in mm gemessen
—37,4° C	166,1 mm
—30,1° C	232,2 mm
—25,7° C	318,3 mm
—20,2° C	420,1 mm

Stickstoff:

Es stand ein Stickstoff höchster Reinheit zur Verfügung (Glühlampenstickstoff der Firma Osram, Berlin). Es war keine besondere Reinigung erforderlich.

Sauerstoff:

Der Sauerstoff, der zur Verbrennungsanalyse diente, war von möglichen Spuren Wasserdampf, Kohlendioxyd und Wasserstoff zu befreien. Er wurde über erhitzten Palladiumasbest, Calciumchlorid, Natronasbest und Ausfrierfallen geleitet.

Spaltversuche:

Durch Vorversuche mußte die Verweilzeit gefunden werden, bei der im Reaktionsofen kein Spaltkoks abgeschieden wurde. Die ersten Versuche wurden zunächst mit geringem Stickstoffzusatz ausgeführt, um einen Überblick über die Reaktionen bei hohem Umsatz zu erhalten. Durch spezielle Versuche sollte dann der Ablauf der Einzelreaktionen näher untersucht werden. Die flüssigen Produkte konnten aus zeitlichen Gründen nicht mehr quantitativ analysiert werden.

Versuchsergebnisse:

Durch Benutzung eines empfindlichen Strömungsmessers (schräg-liegendes Differentialmanometer mit Quecksilberfüllung) ist die während eines Versuches geströmte Menge Butadien —1,3 auf ±2,5 % absolut gegeben. Da kein Spaltkoks abgeschieden wurde und alle gasförmigen Produkte quantitativ erfaßt werden, läßt sich die den flüssigen Produkten äquivalente Menge Butadien —1,3 angeben. In den Tabellen und Tafeln entsprechen den flüssigen Produkten also die äquivalenten Mengen Butadien —1,3. Die gasförmigen Produkte

sind in Volumenprozenten des Butadiens ausgedrückt. Die Berechnung der Verweilzeit (Vzt.) geschieht nach der Formel

$$Vzt = \frac{v \cdot Z \cdot T_1}{V \cdot T_2}$$

v = Volumen des Reaktionsofens in cm^3 = 3,26 cm^3
Z = Versuchsdauer in Sekunden
T_1 = 273° K
T_2 = Versuchstemperatur im Ofen in ° K
V = Der Mittelwert der zwischen dem Volumen der während der gesamten Versuchsdauer in dem Ofen eintretenden und ihn verlassenden Gase in cm^3.

Daten aller Versuche.

Tabelle I.

Nr. des Versuches	1	2	3	4	5	6
Reaktionstemperatur in ° C	680	740	840	900	900	917
Verweilzeit in Sek.	0,270	0,213	0,208	0,184	0,187	0,108
Versuchsdauer in Min.	14	14	6	4	7	14,5
Gesamtmenge des geströmten Butadiens in cm^3	1000	1060	440	290	140	310
Gesamtmenge des geströmten Stickstoffs in cm^3	2000	2100	885	580	1400	6200
Verhältnis Butadien/ Stickstoff	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 10	1 : 20
In der Analyse zurückerhaltenes Butadien in cm^3	745	307	32,0	14,0	11,2	140
%-Umsatz	25,5	71,0	92,5	95,0	91,8	54,8
Umgesetztes Butadien in cm^3	255	753	408	276	129	170
Wasserstoff in cm^3	13,6	43,0	191	236	(42,4?)	158
Wasserstoff in % Ausgangs-Butadien	1,36	9,9	43,5	81,5	(30,1)	51,0
Wasserstoff in % umgesetzten Butadiens	5,30	13,0	46,7	86,0	(32,5)	93,1

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr. des Versuches	1	2	3	4	5	6
Methan in cm³	9,00	90,5	52,8	34,1	(34,5?)	79,0
in % Ausgangs-Butadien	0,90	8,5	12,0	11,9	(24,5)	25,2
Methan in % umgesetzten Butadiens	3,52	12,0	12,9	12,4	(53,4)	46,5
Aethylen in cm³	8,27	150	162	152	107	160
Aethylen in % Ausgangs-Butadien	0,83	10,6	36,8	52,2	76,5	51,5
in % umgesetzten Butadiens	3,24	19,8	39,7	55,0	83,1	94,1
Aethan in cm³		11,7	4,3	5,9	1,3	
Aethan in % Ausgangs-Butadien		1,1	0,97	2,02	0,92	
Aethan in % umgesetzten Butadiens		1,5	1,05	2,70	1,01	
Acetylen in cm³	1,80	24,8	15,2	16,2	20,6	52,1
Acetylen in % Ausgangs-Butadien	0,18	2,32	3,45	5,60	14,6	16,8
Acetylen in % umgesetzten Butadiens	0,70	3,28	3,73	5,85	16,0	33,3
Propylen in cm³	5,20	25,0	12,5	8,8	3,30	
Propylen in % Ausgangs-Butadien	0,52	2,36	2,95	3,15	2,35	
Propylen in % umgesetzten Butadiens	2,04	3,32	3,16	3,20	2,55	
Flüssigkeit in äquivalenten cm³-Butadiens	244	624	262	175	53,3	64,0
Flüssigkeit in % Ausgangs-Butadien	24,4	59,0	59,5	60,2	38,0	20,6
Flüssigkeit in % umgesetzten Butadiens	96,0	83,0	64,0	64,0	41,2	37,6

Die geklammerten Werte sind fehlerhaft infolge eines Bruches in einem Teil der Apparatur während des Versuches.

Tabelle II.

Verhalten des Butadiens —1,3 in der Pyrolyse zwischen 680 bis 840° C mit Stickstoff 1 : 2 verdünnt bei einer Verweilzeit von ~ 0,2 Sek.

Temperatur in ° C	680	700	720	740	760	780	800	820	840
Unverändert bleiben, in %	74,5	60,0	45,0	29,0	22,0	16,0	12,0	9,50	7,50
umgesetzt werden, in %	25,5	40,0	55,0	71,0	78,0	84,0	88,0	90,5	92,5
in flüss. Produkte w. umgew., in %	24,5	36,6	48,2	59,0	62,0	63,5	63,0	61,0	64,0
in gasförm. Produkte w. umgewandelt, in %	1,0	3,4	6,8	12,0	16,0	20,5	25,0	30,5	27,5

Die flüssigen Produkte.

Versuch I:

Die Flüssigkeit war leicht gelb gefärbt und bestand zum größten Teil aus Δ^3-Vinyl-Cyclohexen, das als Tetrabromid (Schmelzpunkt 78° C, Literaturwert 70 bis 72° C) und am Siedepunkt (127,5° C, Literaturwert 126 bis 127° C) identifiziert wurde. Daneben fanden sich unter 100° C siedende Kohlenwasserstoffe. Durch Nitrierung wurden keine Aromaten gefunden.

Versuch II:

Die Flüssigkeit war gelb gefärbt. Δ^3-Vinyl-Cyclohexen war nachweisbar. Der Anteil anderer Kohlenwasserstoffe, unter 120° C siedend, war bedeutend. Aromaten waren durch Nitrierung nicht nachzuweisen.

Versuch III:

Die flüssigen Produkte waren braun gefärbt. Sie wurden in zwei Fraktionen zerlegt:

a) Kp. unter 132° C
b) Kp. über 132° C.

Ein Teil der Fraktion a) polymerisierte bei der Aufbewahrung innerhalb weniger Tage zu einer glasharten, durchsichtigen, spröden Masse. Aromaten waren durch Nitrierung nicht nachzuweisen.

Fraktion b) ($n_{D_{20,2}}$ = 1,6432) ließ sich durch Destillation im Hochvakuum in zwei weitere Fraktionen zerlegen:

b_1) Kp. 52° C
b_2) Kp. 95 bis 110° C.

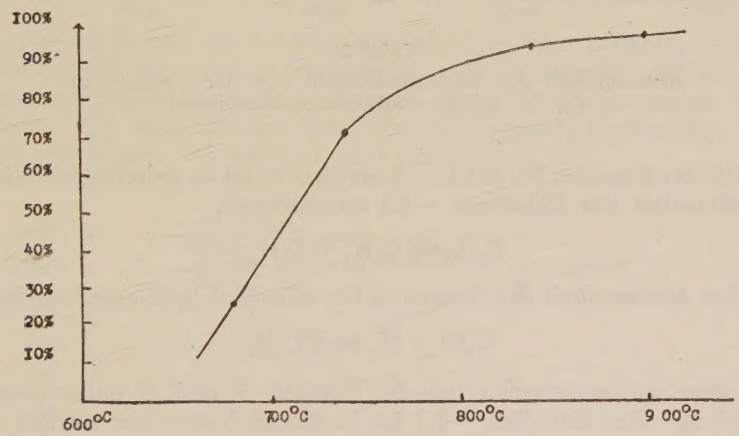
Diese Verbindungen sind Öle, die im auffallenden Licht grün fluoreszierten (wahrscheinlich Wärmekautschuk).

Der Brechungsindex sämtlicher Kohlenwasserstoffe mit dem Siedepunkt unter 100° C der Versuche 1 bis 3 lag zwischen n_D = 1,4901 bis 1,5021 bei 20° C, mit dem Siedepunkt zwischen 100 bis 132° C war n_D = 1,5020 bis 1,5035. Nähere Bestimmungen konnten nicht mehr durchgeführt werden.

In den Versuchen 5 und 6 waren die flüssigen Produkte leicht gelb gefärbt.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Tafel 1 zeigt die große Reaktionsfähigkeit des Butadiens —1,3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

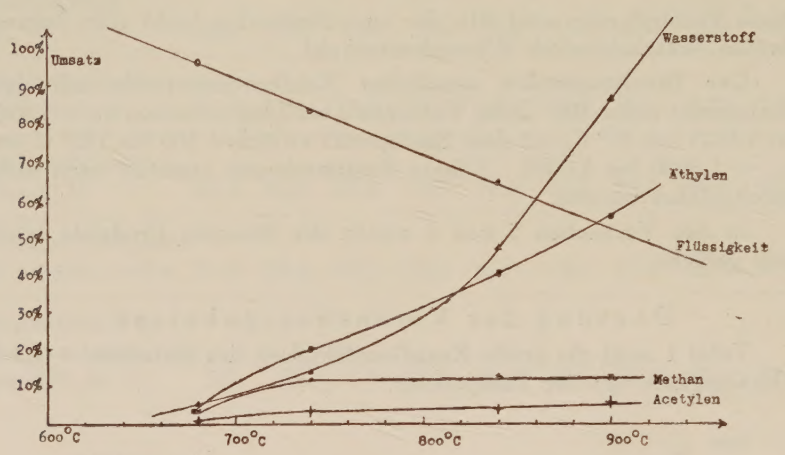


Tafel 1.
Abhängigkeit des Bruttoumsatzes von der Temperatur.

In Tafel 2 ist der Anteil der Einzelreaktionen dargestellt. Propylen und Aethan sind nicht eingezeichnet, da sie von untergeordneter Bedeutung sind.

Die flüssigen Produkte gestatten sofort abzulesen, daß selbst bei hohen Temperaturen die Hauptreaktion die Polymerisation des Butadiens —1,3 ist. Das Anwachsen des Wasserstoffs kann nur dahingehend gedeutet werden, daß das Polymerisationsprodukt und

mögliche Kondensate dehydrierend gespalten werden. Auf Grund der Tafel 2 kann aber nicht entschieden werden, welcher Reaktion Aethylen und Acetylen entstammen. Man könnte annehmen, daß der Ursprung sekundärer Natur wäre, z. B. durch einen thermischen



Tafel 2.
Abhängigkeit der Einzelreaktionen von der Temperatur (in Vol. % des umgesetzten Butadiens).

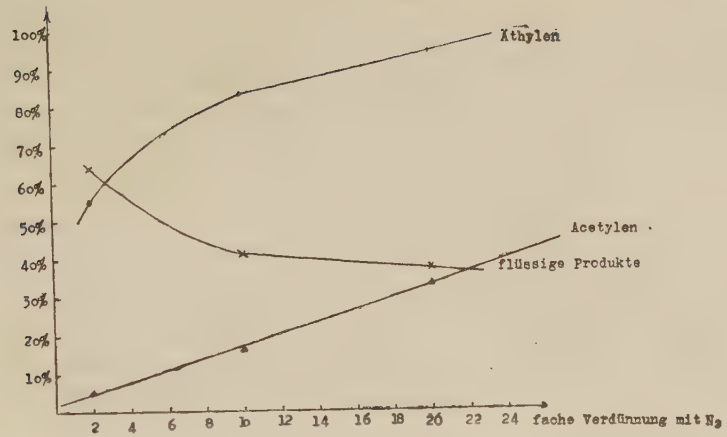
Zerfall der flüssigen Produkte. Andererseits ist es naheliegend, einen Primärzerfall des Butadiens —1,3 anzunehmen,

$$C_4H_6 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$$

der bei Anwesenheit des Wasserstoffes zum Teil hydrierend verläuft.

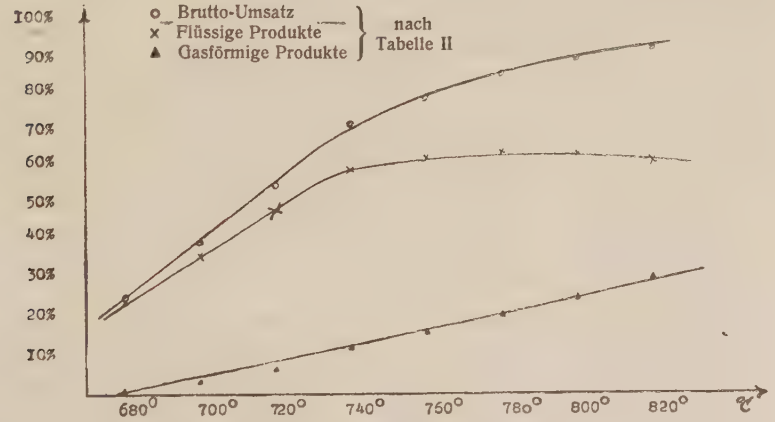
$$C_4H_6 + H_2 \rightarrow 2\,C_2H_4$$

Um hier zu entscheiden, wurde Versuch 5 und 6 unternommen (Tafel 3). Das Butadien —1,3 ist in diesen Versuchen stärker mit Stickstoff verdünnt. Würde nun Aethylen und Acetylen durch sekundäre Reaktionen entstehen, müßten diese mit der Stickstoffverdünnung weniger gebildet werden. Tatsächlich steigt die Aethylen- und Acetylen-Bildung stark an, was als ein Beweis für einen direkten Zerfallsmechanismus angesehen wird. Andererseits muß man annehmen, daß auch bei geringer Stickstoffverdünnung Acetylen in größeren Mengen gebildet wird, aber in weitere Umsetzungen eintritt. Eine weitere Ausgestaltung dieser wichtigen Versuche war leider nicht mehr möglich. Immerhin gestattet Tabelle II, wichtige quantitative Aussagen über das Verhalten des Butadiens —1,3 in der Pyrolyse zu machen.



Tafel 3.
Stickstoffverdünnung.

Es ist so möglich, bei pyrolytischen Prozessen beliebiger Kohlenwasserstoffe für gleiche Verweilzeit und Temperatur die Absolutmengen gebildeten und in weitere Reaktionen getretenen Butadiens —1,3 abzuschätzen, wenn der experimentell gefundene Wert des Butadiens —1,3 bekannt oder bestimmbar ist.



Tafel 4.
Verhalten des Butadiens 1,2 in der Pyrolyse zwischen 680—820° C mit Stickstoff 1 : 2 verdünnt bei einer Verweilzeit von ~ 0,2 sek.
(in % des Ausgangs-Butadiens).

Es wurde versucht, aus den wenigen vorhandenen Daten eine Reaktionsordnung der Bruttoumsätze wenigstens abzuschätzen. Dieses ist direkt nicht möglich, da die Versuche mit einer größeren Variation der Verweilzeiten noch nicht durchgeführt werden konnten und die Versuche mit verschiedener Stickstoffverdünnung untereinander nicht vergleichbar sind. Indessen sollte sich aus den, bei ungefähr gleichen Zeiten aber verschiedenen Temperaturen gemachten Versuchen 1, 2, 3 der Tabelle I unter der Annahme einer Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung der Temperaturkoeffizient ergeben und aus ihm die Aktivierungswärmen sich berechnen lassen. Es wurde gehofft, auf diesem Wege wenigstens aus der Konstanz der Aktivierungswärmen abschätzen zu können, ob eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung die Umsätze am besten wiedergibt. Wegen des gewählten Temperaturbereiches liegen die Umsätze bei den gegebenen Verweilzeiten so hoch, daß notwendigerweise die Fehler einer derartigen Rechnung sehr groß werden. Es wird daher abgesehen, das Ergebnis der Rechnung anzuführen.

Zusammenfassung:

1. Es wurde die Pyrolyse des Butadiens —1,3 zwischen 680 bis 900° C untersucht, also in einem Temperaturgebiet, in dem es in merklichen Mengen aus anderen niederen Kohlenwasserstoffen gebildet wird.
2. In diesem Temperaturgebiet ist die Polymerisation die vorherrschende Reaktion (Bildung flüssiger Produkte). Der Zerfall (Bildung gasförmiger Produkte) tritt vergleichsweise stark zurück, nimmt aber mit steigender Temperatur zu.
3. Die Untersuchung der flüssigen Produkte konnte aus zeitlichen Gründen nur oberflächlich durchgeführt werden.

   Als Hauptprodukt bei niederen Temperaturen (unter 700° C) entsteht überwiegend Δ^3-Vinyl-Cyclohexen, das durch Siedepunkt und Tetrabromid identifiziert werden konnte. Für seine Bildung kann ein Diels-Alder-Mechanismus als maßgebend angesehen werden. Das Δ^3-Vinyl-Cyclohexen unterliegt bei höheren Temperaturen der weiteren thermischen Zersetzung unter Bildung anderer flüssiger Kohlenwasserstoffe bei starker Wasserstoffabspaltung.
4. Die Untersuchung der gasförmigen Produkte wurde quantitativ durchgeführt und ergab eine Reihe wichtiger Schlüsse. Beim Zerfall überwiegt der Bruch in der Mitte des Moleküls. Die Abspaltung einer der endständigen Gruppen tritt demgegenüber völlig zurück. Diese Tatsache macht es unwahrscheinlich, daß für den Zerfall ein Resonanz-Mechanismus (z. B. nach Lennard-Jones (13)) vorliegt, so plausibel die Annahme eines Resonanz-Mechanismus für die Polymerisation sein mag.

Das Butadien —1,3 spaltet:

a) hydrierend nach dem Schema

$$C_4H_6 + H_2 \rightarrow 2\,C_2H_4$$

wobei der Wasserstoff aus dem thermischen Zerfall der flüssigen Produkte herrührt;

b) direkt nach dem Schema

$$C_4H_6 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$$

wobei besonders das Acetylen weiteren thermischen Reaktionen unterliegt.

5. Die Angabe eines ins einzelne gehenden Reaktionsmechanismus ist auf Grund der vorliegenden Versuche noch nicht möglich.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalisch-Chemischen und Technologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Herrn Dozent Dr. G. R. Schultze, der die Arbeit anregte, danke ich für die Förderung und Anteilnahme bei der Durchführung der Versuche.

Herrn Prof. Dr. P. Günther bin ich dankbar, der als Institutsdirektor freundlichst Institutsmittel zur Verfügung stellte, und Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein für das freundliche Wohlwollen, mit dem er die Arbeit verfolgte.

Literatur.

1. M. Schultze u. G. R. Schultze: Öl und Kohle **15**, 193, 215, 233 (1939).
2. G. R. Schultze u. M. Schultze: Kautschuk **15**, 182 (1939).
3. W. G. Moor, A. W. Frost u. L. W. Schiljajewa: (Russ.) Chimitscheski Shurnal Sserr. A. Shurnal. obtschei Chimii **7** (69) 818—31, März 1937.
4. Vaughan: J. Am. Chem. Soc. **54**, 3863 (1932).
5. J. A. Wolschinski, M. K. Schegis, L. W. Rubina, M. S. Scherementiewa: Synthet. Kautschuk (Russ.) Nr. 1, S. 8—13, Januar 1936.
6. I. A. Wolschinski, G. M. Kogan, O. M. Neumark: Synthet. Kautschuk (Russ.) Nr. 5, S. 4—8 (1936).
7. I. A. Wolschinski, G. M. Kogan, O. M. Neumark: Synthet. Kautschuk (Russ.) Nr. 1, S. 5—8, Januar 1936.
8. Staudinger, Ende und Herold: Ber. **46**, 2466 (1913).
9. W. J. Podbielniak: Ind. Engng. Chem. **23**, 177 (1931).
10. W. J. Podbielniak: Ind. Engng. Chem. **25**, 119 (1933).
11. G. R. Schultze u. H. Weller: Öl und Kohle **14**, 998 (1938).
12. G. B. Heisig: J. Am. Chem. Soc. **55**, 2311 (1933).
13. Lennard-Jones: Farad. Soc. **35**, 814.

Lebenslauf.

Am 8. 5. 1915 wurde ich, Walter Hermann Siegfried Nielsch, als einziger Sohn des Hotelangestellten Hermann Nielsch und seiner Ehefrau Marie, geb. Duckert, in Berlin geboren.

Am 5. 3. 1935 legte ich die Reifeprüfung an der Menzel-Oberrealschule zu Berlin ab. Anschließend begann ich das Studium der Chemie, Physik und Technologie.

Vom 1. 10. 1935 bis 30. 3. 1936 genügte ich meiner Arbeitsdienstpflicht.

Am 1. 4. 1936 trat ich in die Luftwaffe ein. Mein Studium nahm ich mit dem Wintersemester 1937/38 wieder auf. Am 8. 4. 1938 legte ich das 1. Verbandsexamen ab und den physikalisch-chemischen Teil des Hauptexamens am 22. 6. 1938. Am 30. 10. 1939, nach Erfüllung der zweijährigen aktiven Dienstpflicht, setzte ich das Studium an der Universität Heidelberg fort und legte am 24. 4. 1939 das Verbands-Hauptexamen ab. Anschließend begann ich mit der Anfertigung meiner Dissertation im Physikalisch-Chemischen und Technologischen Institut der Universität Berlin.

Seit August 1939 bin ich zur Luftwaffe eingezogen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten in Berlin: Bodenstein, Günther, Jung, Kohlhörster, Krauß, Leuchs, Schröer, Schultze, Tiede, Wehnelt; in Heidelberg: Becker, Freudenberg, Müller, O. Schmidt.